

PATENT

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Mitsuo Kinoshita, et al.

Attorney Docket No.: TKMTP125

Application No.: 10/670,446

Examiner: P.D. Marcantoni

Filed: September 24, 2003

Group: 1755

Title: GYPSUM SLURRY COMPOSITIONS

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail to: Commissioner for Patents, Alexandria, Virginia 22313 on December 8, 2004.

Signed:

Deborah Neill

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of priority document Japan patent application No. 2002-364068 filed on December 16, 2002. Please file this document in the subject application.

Respectfully submitted,

BEYER WEAVER & THOMAS, LLP

Keiichi Nishimura

Registration No. 29,093

P.O. Box 778
Berkeley, CA 94704-0778
(510) 843-6200

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 4 0 6 8
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 4 0 6 8]

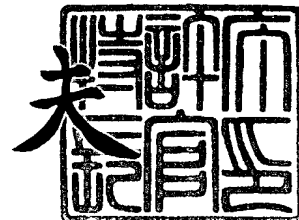
出 願 人 竹本油脂株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0212081

【提出日】 平成14年12月16日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01F 17/52
C04B 24/26

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 木之下 光男

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 飯田 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内

【氏名】 玉木 伸二

【特許出願人】

【識別番号】 000210654

【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号

【氏名又は名称】 竹本油脂株式会社

【代表者】 竹本 ▲泰▼一

【代理人】

【識別番号】 100081798

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 8 番 1 4 号 矢頭ビル
7 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 入山 宏正

【電話番号】 052-323-7112

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石膏スラリー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石膏、石膏用分散剤及び水を含む石膏スラリー組成物において、石膏 100 重量部当たり、石膏用分散剤として下記のグラフト共重合体類を 0.01～1.0 重量部の割合で含有して成ることを特徴とする石膏スラリー組成物。

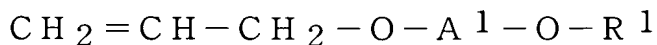
グラフト共重合体類：下記の第 1 工程、第 2 工程を経て得られるグラフト共重合体、及び更に下記の第 3 工程を経て得られるグラフト共重合体の塩から選ばれる一つ又は二つ以上

第 1 工程：無水マレイン酸と下記の式 1 で示される単量体とを合計で 95 モル % 以上含有し、且つ無水マレイン酸／下記の式 1 で示される単量体 = 50 / 50 ～ 70 / 30 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量 5000～70000 の共重合体を得る工程。

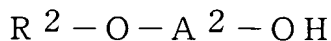
第 2 工程：第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、下記の式 2 で示されるポリエーテル化合物を 0.05～5 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

第 3 工程：第 2 工程で得たグラフト共重合体を、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びアミン類から選ばれる一つ又は二つ以上で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の部分中和塩又は完全中和塩を得る工程。

【式 1】



【式 2】



(式 1 において、

R^1 ：アセチル基、メチル基又は水素原子

R^2 ：炭素数 8～20 の脂肪族炭化水素基

A^1 オキシエチレン単位のみ又はオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位

の双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が 1 ～ 1 5 0 の（ポリ）アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A²：オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が 2 3 ～ 7 0 であって、且つオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基)

【請求項 2】 第 1 工程が、ラジカル重合性単量体混合物を溶剤の非存在下にラジカル重合して、重量平均分子量 1 0 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 の共重合体を得る工程である請求項 1 記載の石膏スラリー組成物。

【請求項 3】 式 1 で示される単量体が、式 1 中の R¹ がアセチル基又はメチル基であり、A¹ がオキシエチレン単位の繰り返し数が 1 0 ～ 9 0 のポリオキシエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である場合のものである請求項 1 又は 2 記載の石膏スラリー組成物。

【請求項 4】 式 2 で示されるポリエーテル化合物が、式 2 中の R² が炭素数 1 0 ～ 2 0 の脂肪族炭化水素基であり、A² がオキシエチレン単位の繰り返し数が 3 ～ 1 0 及びオキシプロピレン単位の繰り返し数が 2 0 ～ 6 0 のポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基である場合のものである請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの項記載の石膏スラリー組成物。

【請求項 5】 第 2 工程が、第 1 工程で得た共重合体 1 0 0 重量部当たり、式 2 で示されるポリエーテル化合物を 0. 2 ～ 4 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程である請求項 1 ～ 4 記載のいずれか一つの項記載の石膏スラリー組成物。

【請求項 6】 水／石膏比が 2 0 ～ 7 5 重量％である請求項 1 ～ 5 のいずれか一つの項記載の石膏スラリー組成物。

【請求項 7】 石膏が半水石膏である請求項 1 ～ 6 のいずれか一つの項記載の石膏スラリー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、石膏スラリー組成物に関する。石膏ボード、石膏プラスター、石膏ブロック等の各種石膏成形物は一般に、石膏、石膏用分散剤及び水を含有する石膏スラリー組成物を調製し、これを型枠内へ注入した後、乾燥及び凝結硬化することにより製造されている。かかる石膏成形物の製造では、石膏スラリー組成物が十分な流動性を有し、且つ硬化後に優れた強度を発現するものであることが要求される。本発明は、かかる要求に応える石膏スラリー組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、石膏スラリー組成物としては、石膏及び水の他に、石膏用分散剤として、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩等のアニオン界面活性剤（例えば特許文献 1 参照）、マレイン酸モノエステルと、 α ， β －不飽和モノカルボン酸と、ポリオキシアルキレン基を有する（メタ）アリルエーテルとを共重合した水溶性ビニル共重合体（例えば特許文献 2 参照）、 α ， β －不飽和カルボン酸又はその無水物と、ポリオキシアルキレン基を有するアリルエーテル等のアルケニルエーテルとを共重合した水溶性ビニル共重合体（例えば特許文献 3 参照）、ポリオキシアルキレン基を有する α ， β －不飽和モノカルボン酸エステルと、 α ， β －不飽和カルボン酸と、アリルスルホン酸とを共重合した水溶性ビニル共重合体（例えば特許文献 4 参照）等を含有するものが知られている。ところが、これら従来の石膏スラリー組成物には、流動性が不十分であり、またその調製時に不安定で粗大な気泡が発生し易く、これが硬化した成形物中に持ち込まれるためと推察されるが、得られる成形物の強度が低いという問題がある。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開平 1 - 1 8 8 4 4 8 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 3 2 5 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 3 1 4 9 5 3 号公報

【特許文献 4】

特開平 8-217505 号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、十分な流動性を有し、その調製時に気泡の発生が少なく、したがって優れた強度の成形物が得られる石膏スラリー組成物を提供する処にある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

しかして本発明者らは、前記の課題を解決すべく研究した結果、石膏、石膏用分散剤及び水を含有する石膏スラリー組成物において、石膏 100 重量部当たり、石膏用分散剤として特定のグラフト共重合体類を所定割合で含有して成る石膏スラリー組成物が正しく好適であることを見出した。

【0006】

すなわち本発明は、石膏、石膏用分散剤及び水を含有する石膏スラリー組成物において、石膏 100 重量部当たり、石膏用分散剤として下記のグラフト共重合体類を 0.01～1.0 重量部の割合で含有して成ることを特徴とする石膏スラリー組成物に係る。

【0007】

グラフト共重合体類：下記の第 1 工程、第 2 工程を経て得られるグラフト共重合体、及び更に下記の第 3 工程を経て得られるグラフト共重合体の塩から選ばれる一つ又は二つ以上

【0008】

第 1 工程：無水マレイン酸と下記の式 1 で示される単量体とを合計で 95 モル % 以上含有し、且つ無水マレイン酸／下記の式 1 で示される単量体 = 50 / 50 ～ 70 / 30 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量 5000～70000 の共重合体を得る工程。

【0009】

第 2 工程：第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、下記の式 2 で示され

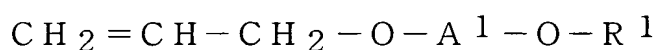
るポリエーテル化合物を 0. 0 5 ～ 5 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

【 0 0 1 0 】

第 3 工程：第 2 工程で得たグラフト共重合体を、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びアミン類から選ばれる一つ又は二つ以上で部分中和又は完全中和処理して、グラフト共重合体の部分中和塩又は完全中和塩を得る工程。

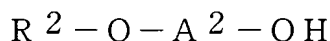
【 0 0 1 1 】

【式 1】



【 0 0 1 2 】

【式 2】



【 0 0 1 3 】

式 1 において、

R^1 ：アセチル基、メチル基又は水素原子

R^2 ：炭素数 8 ～ 2 0 の脂肪族炭化水素基

A^1 オキシエチレン単位のみ又はオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が 1 ～ 1 5 0 の（ポリ）アルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A^2 ：オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が 2 3 ～ 7 0 であって、且つオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

【 0 0 1 4 】

本発明の石膏スラリー組成物は、石膏、石膏用分散剤及び水を含含有して成るものである。本発明の石膏スラリー組成物では、石膏用分散剤として特定のグラフト共重合体類を用いる。かかるグラフト共重合体類には、1) 前記の第 1 工程及び第 2 工程を経て得られるグラフト共重合体類、2) 更に前記の第 3 工程を経て

得られるグラフト共重合体の塩が含まれる。

【0015】

第1工程は、ラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合し、共重合体を得る工程である。ラジカル重合性単量体混合物としては、無水マレイン酸と式1で示される単量体とを合計で95モル%以上含有し、且つ無水マレイン酸/式1で示される単量体=50/50~70/30(モル比)の割合、好ましくは55/45~65/35(モル比)の割合で含有するものを用いる。

【0016】

式1で示される単量体において、式1中のA¹としては、1) オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位のみからなる(ポリ)エチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基、2) オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の双方からなる(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基が挙げられ、2)の場合には、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との結合様式はランダム結合、ブロック結合、これらの双方のいずれでもよいが、1)の場合が好ましい。またA¹を構成するオキシアルキレン単位の繰り返し数は1~150とするが、10~90とするのが好ましい。

【0017】

式1で示される単量体において、式1中のR¹としては、アセチル基、メチル基、水素原子が挙げられるが、なかでもアセチル基、メチル基が好ましい。

【0018】

以上説明した式1で示される単量体の具体例としては、1) α -アリル- ω -アセチル-(ポリ)オキシエチレン、2) α -アリル- ω -アセチル-(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン、3) α -アリル- ω -メトキシ-(ポリ)オキシエチレン、4) α -アリル- ω -メトキシ-(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン、5) α -アリル- ω -ヒドロキシ-(ポリ)オキシエチレン、6) α -アリル- ω -ヒドロキシ-(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン等が挙げられる。

【0019】

第1工程のラジカル重合性単量体混合物は、無水マレイン酸と式1で示される単量体とを合計で95モル%以上含有するものであり、言い替えれば、他のラジカル重合性単量体を5モル%以下の範囲内で含有することができるものである。かかる他のラジカル重合性単量体としては、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸塩、アクリル酸アルキル、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸塩等が挙げられる。

【0020】

第1工程では、以上説明したラジカル重合性単量体混合物にラジカル開始剤を加えてラジカル重合させ、重量平均分子量(GPCによるプルラン換算の重量平均分子量、以下同じ)が5000~70000、好ましくは10000~50000の共重合体を得る。かかるラジカル重合には、1)ラジカル重合性単量体混合物を溶剤を用いないでラジカル重合する方法、2)ラジカル重合性単量体混合物をベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン等の溶剤に溶解してラジカル重合する方法が挙げられるが、1)の方法が好ましく、なかでも重量平均分子量10000~50000の共重合体を得る方法が好ましい。1)の方法は、ラジカル重合性単量体混合物を反応缶に仕込み、これに窒素雰囲気下でラジカル開始剤を加え、60~90℃で5~10時間ラジカル重合反応させて、共重合体を得る方法である。溶剤を用いない1)の方法でも、溶剤を用いる2)の方法でもラジカル重合反応を制御して所望の共重合体を得るためには、ラジカル開始剤やラジカル連鎖移動剤の種類及び使用量、重合温度、重合時間等を適宜選択する。ここで用いるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤等が挙げられる。

【0021】

第2工程は、第1工程で得た共重合体に式2で示されるポリエーテル化合物をグラフト反応させてグラフト共重合体を得る工程である。

【0022】

式2で示されるポリエーテル化合物において、式2中のR²としては、1)オ

クチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、ドゥオデシル基等の炭素数8～20の飽和脂肪族炭化水素基、2) デセニル基、テトラデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基等の炭素数8～20の不飽和脂肪族炭化水素基が挙げられるが、なかでも炭素数10～20の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数12～18の不飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。

【0023】

式2で示されるポリエーテル化合物において、式2中のA²は、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が23～70であって、且つオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とがブロック状に付加したポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基であるが、なかでもオキシエチレン単位の繰り返し数が3～10であり、またオキシプロピレン単位の繰り返し数が20～60であるポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基が好ましい。以上説明した式2で示されるポリエーテル化合物は、炭素数8～20の脂肪族アルコール1モルに対してエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを合計23～70モルの割合でブロック状に付加反応させる公知の方法で合成できる。

【0024】

第2工程では、第1工程で得た共重合体100重量部当たり、以上説明したような式2で示されるポリエーテル化合物を0.05～5重量部の割合、好ましくは0.2～4重量部の割合でグラフト反応してグラフト共重合体を得る。かかるグラフト反応には、公知の方法を適用できる。例えば、第1工程で得た共重合体と、式2で示されるポリエーテル化合物と、塩基性触媒とを反応缶に仕込み、窒素雰囲気とした後、100℃で4～6時間グラフト反応させて、グラフト共重合体を得ることができる。ここで塩基性触媒としては、酸無水物とアルコールとの開環エステル化反応に用いる公知のものを使用できるが、なかでもアミン触媒が好ましく、低級アルキルアミンがより好ましい。

【0025】

本発明の石膏スラリー組成物において、石膏用分散剤として用いるグラフト共重合体類としては、以上説明した第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体があり、また更に前記の第3工程を経て得られるグラフト共重合体の塩がある。第3工程は、第2工程で得たグラフト共重合体を、塩基性化合物で部分的に又は完全に中和処理して、グラフト共重合体の塩を得る工程である。かかる塩基性化合物としては、1) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、2) 水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、3) アンモニア、トリエタノールアミン等のアミン類が挙げられ、これらは一つ又は二つ以上を使用できる。本発明の石膏スラリー組成物において、石膏用分散剤としてのグラフト共重合体は、単独で又は混合で用いることができる。

【0026】

本発明の石膏スラリー組成物において、石膏としては、半水石膏、二水石膏、無水石膏、リン酸石膏及びフッ酸石膏等の副酸石膏等が挙げられるが、なかでも半水石膏が好ましい。

【0027】

本発明の石膏スラリー組成物は、以上説明したような石膏、石膏用分散剤としてのグラフト共重合体類及び水を含有して成るものであるが、石膏100重量部当たり、石膏用分散剤としてグラフト共重合体類を0.01～1.0重量部の割合で、好ましくは0.05～0.5重量部の割合で含有して成るものである。石膏100重量部当たり、石膏用分散剤としてのグラフト共重合体類の含有量が0.01重量部未満になると、石膏スラリー組成物の流動性が低下し、逆に1.0重量部超になると、石膏スラリー組成物の凝結時間が長くなって短時間での強度発現が低下する。

【0028】

本発明の石膏スラリー組成物において、水と石膏との割合は任意であるが、水／石膏比を20～75重量%とするのが好ましく、30～60重量%とするのがより好ましい。

【0029】

本発明の石膏スラリー組成物は、石膏、石膏用分散剤としてのグラフト共重合体類及び水を必須成分として含有するものであるが、合目的的に、充填剤、骨材、繊維補強材、プレフォーム等の公知の石膏スラリー組成物用添加物を含有させることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明の石膏スラリー組成物の実施形態としては、次の1)～10)が挙げられる。

1) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体（P-1）を0.04重量部の割合で含有する水／石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物。

第1工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（オキシエチレン単位の繰り返し数が10、以下 $n=10$ とする）とを合計で100モル%含有し、且つ無水マレイン酸／ α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）＝60／40（モル比）の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量15000の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 α -オレイル- ω -ヒドロキシー-ポリオキシエチレン（ $n=6$ ）ポリオキシプロピレン（オキシプロピレン単位の繰り返し数が43、以下 $m=43$ とする）を0.3重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体（P-1）を得る工程。

【0031】

2) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体（P-2）を0.04重量部の割合で含有する水／石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物。

第1工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=50$ ）とを合計で100モル%含有し、且つ無水マレイン酸／ α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=50$ ）＝60／40（モル比）の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量

33400の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 α -オレイル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=6$) ポリオキシプロピレン ($m=43$) を0.8重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体(P-2)を得る工程。

【0032】

3) 半水石膏(焼石膏)100重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体(P-3)を0.04重量部の割合で含有する水/石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物。

第1工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=33$) とを合計で100モル%含有し、且つ無水マレイン酸/ α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=33$) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量28000の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 α -オレイル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=6$) ポリオキシプロピレン ($m=43$) を3重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体(P-3)を得る工程。

【0033】

4) 半水石膏(焼石膏)100重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第1工程及び第2工程を経て得られるグラフト共重合体(P-4)を0.04重量部の割合で含有する水/石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物。

第1工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=70$) とを合計で100モル%含有し、且つ無水マレイン酸/ α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=70$) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量42300の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 α -ラウリル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=3$) ポリオキシプロピレン ($m=32$)

を 1.5 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (P-4) を得る工程。

【0034】

5) 半水石膏 (焼石膏) 100 重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第 1 工程及び第 2 工程を経て得られるグラフト共重合体 (P-5) を 0.04 重量部の割合で含有する水/石膏比が 50 重量%の石膏スラリー組成物。

第 1 工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ($n=80$) ポリオキシプロピレン ($m=10$) とスチレンとを合計で 100 モル%含有し、且つ無水マレイン酸/ α -アリル- ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ($n=80$) ポリオキシプロピレン ($m=10$) = 59/41 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量 47500 の共重合体を得る工程。

第 2 工程：第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、 α -ラウリル- ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ($n=3$) ポリオキシプロピレン ($m=32$) を 4 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体 (P-5) を得る工程。

【0035】

6) 半水石膏 (焼石膏) 100 重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程を経て得られるグラフト共重合体の部分中和塩 (P-6) を 0.04 重量部の割合で含有する水/石膏比が 50 重量%の石膏スラリー組成物。

第 1 工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン ($n=50$) とを合計で 100 モル%含有し、且つ無水マレイン酸/ α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン ($n=50$) = 60/40 (モル比) の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量 33400 の共重合体を得る工程。

第 2 工程：第 1 工程で得た共重合体 100 重量部当たり、 α -オレイル- ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン ($n=6$) ポリオキシプロピレン ($m=43$) を 0.8 重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

第3工程：第2工程で得たグラフト共重合体を水酸化ナトリウムで部分中和処理して、グラフト共重合体の部分中和塩（P-6）を得る工程。

【0036】

7) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として前記のグラフト共重合体（P-2）を0.3重量部の割合で含有する水／石膏比が35重量％の石膏スラリー組成物。

【0037】

8) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として前記のグラフト共重合体（P-3）を0.3重量部の割合で含有する水／石膏比が35重量％の石膏スラリー組成物。

【0038】

9) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として前記のグラフト共重合体（P-5）を0.3重量部の割合で含有する水／石膏比が35重量％の石膏スラリー組成物。

【0039】

10) 半水石膏（焼石膏）100重量部当たり、石膏用分散剤として下記の第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られるグラフト共重合体の完全中和塩（P-8）を0.3重量部の割合で含有する水／石膏比が35重量％の石膏スラリー組成物。

第1工程：無水マレイン酸と α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）とを合計で100モル％含有し、且つ無水マレイン酸／ α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）＝60／40（モル比）の割合で含有するラジカル重合性単量体混合物をラジカル重合して、重量平均分子量15000の共重合体を得る工程。

第2工程：第1工程で得た共重合体100重量部当たり、 α -オレイル- ω -ヒドロキシ-ポリオキシエチレン（ $n=6$ ）ポリオキシプロピレン（ $m=43$ ）を0.3重量部の割合でグラフト反応して、グラフト共重合体を得る工程。

第3工程：第2工程で得たグラフト共重合体を水酸化ナトリウムで完全中和処理して、グラフト共重合体の完全中和塩（P-8）を得る工程。

【0040】

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。

【0041】

【実施例】

試験区分1（グラフト共重合体類の合成）

・グラフト共重合体（P-1）の合成

無水マレイン酸157g（1.6モル）及び α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）539g（1.0モル）を反応容器に仕込み、攪拌しながら均一に溶解した後、雰囲気を窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて70℃に保ち、アゾビスイソブチロニトリル3gを投入して、ラジカル重合反応を開始した。更にアゾビスイソブチロニトリルを合計で5g分割投入し、4時間ラジカル重合反応を行なって、ラジカル重合反応を完結した。得られた共重合体を分析したところ、原料換算で無水マレイン酸/ α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン（ $n=10$ ）=60/40（モル比）の割合で有する重量平均分子量15000の共重合体であった。次いで、この共重合体100gと α -オレイル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン（ $n=6$ ）ポリオキシプロピレン（ $m=43$ ）0.3gと、触媒としてトリブチルアミン2gとを反応容器に仕込み、雰囲気を窒素置換した。攪拌しながら90℃で4時間、グラフト反応を行ない、グラフト共重合体（P-1）を得た。

【0042】

・グラフト共重合体（P-2）～（P-5）及び（R-1）～（R-5）の合成

グラフト共重合体（P-1）と同様にして、グラフト共重合体（P-2）～（P-5）及び（R-1）～（R-5）を合成した。以上で合成した各グラフト共重合体の内容を表1にまとめて示した。

【0043】

・グラフト共重合体の部分中和塩（P-6）の合成

前記のグラフト共重合体（P-2）の40%水溶液250gを反応容器に仕込

み、攪拌しながら 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 12.7 g を徐々に加え、部分中和処理を行なって、グラフト共重合体の部分中和塩 (P-6) を得た。グラフト共重合体の部分中和塩 (P-6) の中和度は 82% であった。

【0044】

・グラフト共重合体の部分中和塩 (P-7) の合成

前記のグラフト共重合体 (P-3) の 40% 水溶液 250 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 13.7 g を徐々に加え、部分中和処理を行なって、グラフト共重合体の部分中和塩 (P-6) を得た。グラフト共重合体の部分中和塩 (P-6) の中和度は 61% であった。

【0045】

・グラフト共重合体の完全中和塩 (P-8) の合成

前記のグラフト共重合体 (P-1) の 40% 水溶液 250 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 55.7 g を徐々に加え、完全中和処理を行なって、グラフト共重合体の完全中和塩 (P-8) を得た。

【0046】

・グラフト共重合体の完全中和塩 (P-9) の合成

前記のグラフト共重合体 (P-4) の 40% 水溶液 250 g を反応容器に仕込み、攪拌しながら 30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 11.7 g を徐々に加え、完全中和処理を行なって、グラフト共重合体の完全中和塩 (P-9) を得た。以上で合成した各グラフト共重合体の塩の内容を表 1 に示した。

【0047】

【表1】

グラフト共重合体類の種類	第1工程 (共重合体の合成)							第2工程 (グラフト共重合体の合成)		第3工程 (グラフト共重合体の塩の合成) 中和処理に用いた塩基性化合物の種類
	単量体の仕込み比率 (モル%)						重量平均分子量	*1	*2	
	無水マレイン酸(1)	式1で示される単量体(2)	その他の単量体		(1)/(2) (モル比)					
			種類	モル%		種類				
P-1	60	B-1	40	C-1	2	60/40	15000	D-1	0.3	水酸化ナトリウム 水酸化ナトリウム 水酸化ナトリウム 水酸化ナトリウム
P-2	60	B-2	40			60/40	33400	D-1	0.8	
P-3	60	B-3	40			60/40	28000	D-1	3.0	
P-4	60	B-4	40			60/40	42300	D-2	1.5	
P-5	58	B-5	40			59/41	47500	D-2	4.0	
P-6	60	B-2	40			60/40	33400	D-1	0.8	
P-7	60	B-3	40			60/40	28000	D-1	3.0	
P-8	60	B-1	40			60/40	15000	D-1	0.3	
P-9	60	B-4	40			60/40	42300	D-2	1.5	
R-1	60	B-1	40	C-1	10	60/40	15000	D-1	0.01	
R-2	60	B-1	40			60/40	15000	D-1	10	
R-3	60	B-3	40			60/40	28000	DR-1	3.0	
R-4	50	B-4	40			56/44	31000	DR-2	3.0	
R-5	60	BR-1	40			60/40	82000	D-2	2.5	

【0048】

表1において、

*1: 式2で示されるポリエーテル化合物

*2: 第1工程で得た共重合体100重量部当たりのグラフト反応させた式2
で示されるポリエーテル化合物の重量部

B-1: α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン ($n=10$)B-2: α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン ($n=50$)B-3: α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=33$)B-4: α -アリル- ω -メチル-ポリオキシエチレン ($n=70$)

B-5: α -アリル- ω -ヒドロキシー-ポリオキシエチレン ($n=80$) ポリ
オキシプロピレン ($m=10$)

C-1: スチレン

D-1: α -オレイル- ω -ヒドロキシー-ポリオキシエチレン ($n=6$) ポリ

オキシプロピレン ($m=43$)

D-2: α -ラウリル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=3$) ポリオキシプロピレン ($m=32$)

BR-1: α -アリル- ω -アセチル-ポリオキシエチレン ($n=160$)

DR-1: α -ラウリル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=15$)

DR-2: α -オレイル- ω -ヒドロキシーポリオキシエチレン ($n=50$)

【0049】

試験区分2 (石膏スラリー組成物の調製)

・実施例1

5Lのホバートミキサーに半水石膏(丸石石膏社製の陶磁器型材用焼石膏グレードA級) 2500g、水1245g、試験区分1で合成したグラフト共重合体類の30%水溶液3.3gを順次投入し、3分間練り混ぜて、水/石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物を得た。

【0050】

・実施例2～12、比較例2～7及び比較例9～14

実施例1と同様にして、実施例2～12、比較例2～7及び比較例9～14の石膏スラリー組成物を調製した。

【0051】

・比較例1

5Lのホバートミキサーに半水石膏(丸石石膏社製の陶磁器型材用焼石膏グレードA級) 2500g、水1245gを投入し、3分間練り混ぜて、水/石膏比が50重量%の石膏スラリー組成物を得た。

【0052】

・比較例8

5Lのホバートミキサーに半水石膏(丸石石膏社製の陶磁器型材用焼石膏グレードA級) 3000g、水1029gを投入し、3分間練り混ぜて、水/石膏比が35重量%の石膏スラリー組成物を得た。

【0053】

試験区分3 (石膏スラリー組成物の評価)

試験区分 2 で調製した石膏スラリー組成物について、フロー値、フロー増加率、空気量、圧縮強度及び曲げ強度を求めた。結果を表 2 にまとめて示した。

・フロー値 (mm) : J I S - R 5 2 0 1 に準拠して、フローコーンに石膏スラリーを充填し、フローコーンを持ち上げた後の石膏スラリーの拡がりの直径を 2 箇所測定して、その平均値をフロー値とした。

・フロー増加率 (%) :
$$\left[\left\{ (\text{各試験例のフロー値}) - (\text{グラフト共重合体類無添加のフロー値}) \right\} / \text{グラフト共重合体類無添加のフロー値} \right] \times 100$$

・空気量 : J I S - R 5 2 1 3 に準拠して、重量法で測定した。

・圧縮強度 (N/mm^2) : 調製した石膏スラリーを用いて作製した $4 \times 4 \times 16$ cm の供試体を温度 20°C で湿度 80 % の条件下に養生した後、J I S - R 5 2 0 1 に準拠して、材齢 1 日の強度を測定した。

・曲げ強度 (N/mm^2) : 調製した石膏スラリーを用いて作製した $4 \times 4 \times 16$ cm の供試体を温度 20°C で湿度 80 % の条件下に養生した後、J I S - R 5 2 0 1 に準拠して、材齢 1 日の強度を測定した。

【0054】

【表2】

区 分	グラフト共 重合体類		水/石 膏比 (%)	フロー 値 (mm)	フロー 増加率 (%)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	曲げ強度 (N/mm ²)
	種類	割合						
実施例 1	P-1	0.04	50	232	81.3	0.3	11.4	3.7
2	P-2	0.04	50	237	85.2	0.1	11.9	3.9
3	P-3	0.04	50	240	87.5	0.2	11.7	3.8
4	P-4	0.04	50	235	83.6	0.2	11.5	3.6
5	P-5	0.04	50	230	79.7	0.4	11.3	3.7
6	P-6	0.04	50	229	78.9	0.4	11.2	3.8
7	P-7	0.04	50	231	80.4	0.4	11.2	3.9
比較例 1			50	128	0	0.5	10.4	3.3
2	R-1	0.04	50	217	69.5	1.7	9.6	3.0
3	R-2	0.04	50	212	65.6	3.0	9.2	2.9
4	R-3	0.04	50	185	44.5	2.6	9.5	3.1
5	R-4	0.04	50	160	25.0	3.8	8.8	2.8
6	R-5	0.04	50	143	11.7	1.5	9.7	3.2
7	R-6	0.04	50	150	17.2	1.0	9.9	3.3
実施例 8	P-2	0.3	35	236	136	0.1	20.8	4.3
9	P-3	0.3	35	243	143	0.2	20.6	4.1
10	P-5	0.3	35	232	132	0.3	20.5	4.1
11	P-8	0.3	35	220	120	0.3	20.0	4.0
12	P-9	0.3	35	237	137	0.3	20.7	4.4
比較例 8			35	100	0	*3	*3	*3
9	R-1	0.3	35	170	70	2.0	18.6	3.8
10	R-2	0.3	35	140	40	3.1	17.5	3.7
11	R-3	0.3	35	120	20	3.5	16.4	3.2
12	R-4	0.3	35	100	0	*3	*3	*3
13	R-5	0.3	35	100	0	*3	*3	*3
14	R-7	0.3	35	110	10	3.2	17.3	3.8

【0055】

表2において、

グラフト共重合体類の割合：半水石膏100重量部当たりの用いたグラフト共重合体類の重量部

R-6：ナフタレンスルホン酸系石膏用分散剤（竹本油脂社製の商品名ポールファイン510-AN）

R-7：ポリカルボン酸系石膏用分散剤（竹本油脂社製の商品名チューポールHP-11）

*3：流動しなかったので測定しなかった。

【0056】

【発明の効果】

既に明らかなように、以上説明した本発明には、十分な流動性を有し、その調製時に気泡の発生が少なく、したがって優れた強度の成形物を得ることができるという効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

十分な流動性を有し、その調製時に気泡の発生が少なく、したがって優れた強度の成形物を得ることができる石膏スラリー組成物を提供する。

【解決手段】

石膏、石膏用分散剤及び水を含有する石膏スラリー組成物において、石膏 1 0 0 重量部当たり、石膏用分散剤として特定のグラフト共重合体類を 0. 0 1 ~ 1 . 0 重量部の割合で含有させた。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 4 0 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 0 6 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号

氏 名

竹本油脂株式会社